

УДК 537.312.62

© 1991

## ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ $\text{La}_2\text{CuO}_4$ (ВЛИЯНИЕ НЕСТЕХИОМЕТРИИ)

*И. Г. Михайлов, А. Е. Морозовский, С. К. Толыго, С. К. Ющенко*

Температурные зависимости электросопротивления сверхпроводящих образцов  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  с избыточным кислородом либо с отклонением в стехиометрии по металлам, имеют особенность в районе 150—250 К. Эта особенность может быть связана с дополнительным вкладом в сопротивление, имеющим куполообразную температурную зависимость с максимумом в районе 200—220 К и обусловленным происходящим в этой области температур фазовым расслоением.

Как хорошо известно,  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  является антиферромагнитной диэлектрической прафазой ряда высокотемпературных сверхпроводников. В то же время известно, что при определенных условиях синтеза образцы  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , демонстрирующие антиферромагнитный переход и имеющие полупроводниковую зависимость электросопротивления, переходят в сверхпроводящее состояние с  $T_c$  около 40 К [1-3].

В последнее время было выяснено, что  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  обычно содержит избыточный кислород [4, 5], т. е. имеет формулу  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ , а не  $\text{La}_2\text{CuO}_{4-y}$ , как предполагалось ранее [6]. Наличие избыточного кислорода приводит к расслоению  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  при температурах ниже комнатной на почти стехиометричный по кислороду  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  и фазу, обогащенную кислородом, которой приписывается состав  $\text{La}_2\text{CuO}_{4.08}$  [7, 8]. Именно с этой фазой и связывается наблюдаемая сверхпроводимость с  $T_c=40$  К.

Если это так, то в окрестности фазового расслоения должны наблюдаться особенности кинетических и термодинамических характеристик  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ . Действительно, в ряде работ на температурных зависимостях электросопротивления можно заметить особенность в районе 200—220 К [9, 10].

Настоящая работа посвящена более детальному исследованию электросопротивления нестехиометричных как по кислороду, так и по металлам соединений на основе  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ .

Образцы  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$  синтезировались по стандартной технологии из смеси окислов  $\text{La}_2\text{O}_3$  и  $\text{Cu}_2\text{O}$  при 960 °С в течение 3 суток. Нестехиометрия по металлам создавалась путем изменения состава шихты, а величина  $y$  изменялась путем длительного (12 ч) отжига образцов в различной атмосфере при различных температурах и выборочно контролировалась по результатам термогравиметрии. Предполагая, что отожженные в вакууме при температуре 600 °С образцы соответствуют формуле  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  ( $y=0$ ), мы обнаружили, что отжиг на воздухе при 900 °С приводит к увеличению  $y$  до 0.015.

На рис. 1 представлены температурные зависимости электросопротивления  $\rho$  ряда образцов, на которых хорошо видна упоминавшаяся выше особенность в районе 150—250 К.

Анализ показывает, что ниже 100 К зависимость  $\rho(T)$  хорошо описывается простой активационной зависимостью

$$\rho(T) = \rho_0 \exp(\Delta/T) \quad (1)$$

с  $\Delta$ , зависящей от состава образца, где  $\ln \rho_0$  — точка, в которой прямая  $\ln \rho = f(1/T)$  пересекает ось ординат.

Ниже 40 К все исследованные соединения (кроме подвергнутых термообработке в вакууме) испытывают перколяционного типа переход в сверхпроводящее состояние с диамагнитным откликом, соответствующим сотым долям процента от полного эффекта Мейсснера. Поэтому закон Мотта не наблюдается в изучаемых образцах при низких температурах.

Отклонение экспериментальной зависимости  $\rho(T)$  выше 100 К от зависимости (1) естественно связать с дополнительным, зависящим от температуры вкладом  $\Delta\rho$ , обусловленным фазовым переходом. Его нормированная величина, полученная как разность  $\rho(T) - \rho_0 \exp(\Delta/T) = \Delta\rho(T)$ ,

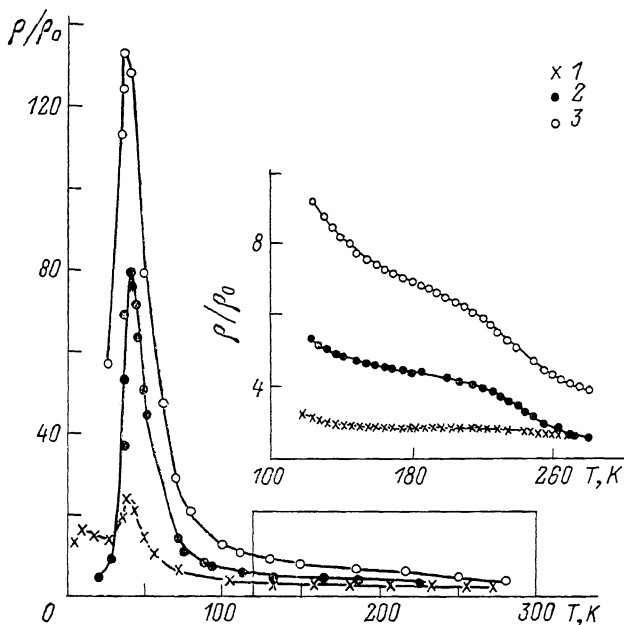


Рис. 1. Температурные зависимости электросопротивления образцов  $\text{La}_{2+x}\text{CuO}_{4+y}$  при различных термообработках.

На вставке показаны отмеченные части кривых в увеличенном масштабе. 1 —  $x=0.04$ , 800 °С; 2 —  $x=0$ , 200 °С; 3 —  $x=-0.2$ , 800 °С.

представлена на рис. 2. Как видно из этого рисунка,  $\Delta\rho(T)$  имеет вид довольно симметричного купола, соизмеримого по амплитуде с величиной  $\rho_0$ . Положение его максимума  $T_{\text{max}}$  для ряда исследованных соединений показано в таблице.

Таблица

Зависимость кинетических и магнитных характеристик исследуемых соединений  $\text{La}_{2+x}\text{CuO}_{4+y}$  от нестехиометрии по лантану и температуры отжига ( $T_{\text{отж.}}$ ) в вакууме и на воздухе

$x$	$T_{\text{отж.}}$ , С	Среда отжига	$T_{\text{max}}$ , К	$(\rho - \rho_0 e^{\Delta/T_{\text{max}}})/\rho_0$	$T_N$ К
0.04	800	воздух	245	1.071	205
0.02	800	воздух	215	1.677	
0	800	воздух	210	1.297	225
-0.04	800	воздух	205	1.377	235
-0.1	800	воздух	200	0.823	
-0.2	800	воздух	200	0.711	
0	600	воздух	205	1.601	245
-0.04	600	воздух	195	1.901	250
0	200	воздух	200	0.991	
-0.04	200	воздух	200	1.558	
0	600	вакуум	—	0	310

Качественно форма  $\Delta\rho(T)$  напоминает магнитный вклад в сопротивление, возникающий вблизи точки магнитного упорядочения. С целью проверки этой возможности мы исследовали температурные зависимости магнитной восприимчивости полученных соединений. Значения температуры Нееля  $T_N$ , определенной по положению максимума магнитной восприимчивости, даны в таблице. Как видно, температура максимума  $\Delta\rho(T)$  для исследованных образцов уменьшается при увеличении  $T_N$ . Кроме того, при изучении влияния магнитного поля на  $\rho(T)$  мы не обнаружили никаких изменений  $\rho(T)$  вплоть до полей 9 Т. Отметим также, что в хорошо отожженных (в вакууме при высоких температурах) образцах описываемая аномалия  $\Delta\rho(T)$  исчезает, а антиферромагнитный переход остается. Это позволяет заключить, что аномалия  $\Delta\rho(T)$  не связана с антиферромагнитным упорядочением, а имеет немагнитную природу.

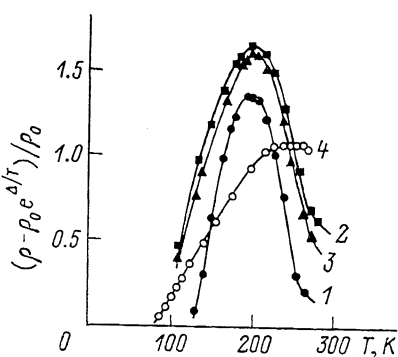


Рис. 2. Зависимости аномальных вкладов в сопротивление от температуры для соединений с разными концентрациями La.

1 —  $x = -0.2$ , 800 °C; 2 —  $x = 0$ , 200 °C; 3 —  $x = 0$ , 600 °C; 4 —  $x = 0.04$ , 800 °C.

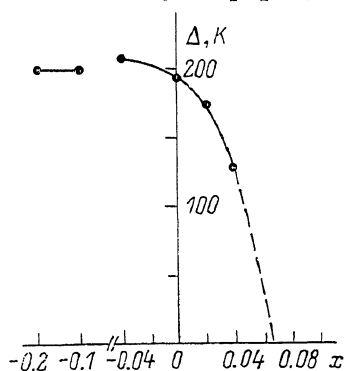


Рис. 3. Зависимость энергии активации проводимости от нестехиометрии  $x$  образцов  $\text{La}_{2+x}\text{CuO}_{4+y}$ , отожженных на воздухе при 800 °C.

Можно предположить, что этот дополнительный вклад в электросопротивление связан со структурным фазовым переходом, например с обсуждающимся в работах [7, 8] расслоением на две фазы, которые отличаются содержанием кислорода. При этом одна фаза (основная) является диэлектрической и антиферромагнитной, а вторая — сверхпроводящей. Рассмотрим доводы, подтверждающие это предположение. Во-первых, величина  $\Delta\rho(T)$  существенно зависит от условий термообработки образца, изменяющих только содержание избыточного кислорода (см. рис. 2 и таблицу). Во-вторых, постоянство энергии активации проводимости образца с различными значениями  $y$  свидетельствует о том, что концентрация носителей в диэлектрической фазе, определяющей температурный ход сопротивления, практически не меняется. Это находится в соответствии с гипотезой о расслоении, поскольку тогда изменение содержания избыточного кислорода приводит только к изменению концентраций находящихся в равновесии фаз при практически постоянном их составе.

Кроме того, необходимо отметить, что наличие сверхпроводящего перехода также коррелирует с существованием вклада  $\Delta\rho(T)$ . Действительно, у образцов, обработанных в вакууме при 600 °C (которые следует считать близкими к стехиометрии по кислороду), отсутствуют и сверхпроводимость, и упомянутая выше особенность в  $\rho(T)$ .

Можно также отметить, что из предложенной в работе [8] фазовой диаграммы и известной из литературы зависимости  $T_N$  от концентрации избыточного кислорода следует, что температура расслоения увеличивается, а  $T_N$  уменьшается с ростом концентрации кислорода. В соответствии с гипотезой о расслоении это объясняет упомянутую выше корреляцию между  $T_{\text{max}}$  и  $T_N$ .

Для получения дополнительной информации мы также исследовали влияние нестехиометрии по металлам на указанные выше параметры электросопротивления ( $\Delta$ ,  $T_{\max}$ ). Согласно работе [8], отклонение содержания металлов в шихте от соотношения 2 : 1 ведет к образованию  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$  и избыточного окисла ( $\text{La}_2\text{O}_3$  или  $\text{CuO}$  в зависимости от исходного состава). В этом случае температурные зависимости электросопротивления  $\text{La}_{2+x}\text{CuO}_{4+y}$  должны быть одинаковы для образцов с разными  $x$ , пока  $x \ll 2$ . Кроме того, картина фазового расслоения также должна быть одинакова. Тем не менее мы наблюдали значительное уменьшение энергии активации проводимости (рис. 3) и изменение амплитуды и  $T_{\max}$  дополнительного вклада  $\Delta\rho$  (см. рис. 1 и таблицу). Это означает, что по крайней мере при дефиците  $\text{Cu}$  в шихте (при прочих равных условиях синтеза) изменяются условия образования  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ . Это приводит, по-видимому, к увеличению содержания избыточного кислорода, о чем свидетельствует рост  $T_{\max}$  (повышение температуры расслоения) с ростом  $x$  (см. таблицу), а кроме того, к возникновению дефектов в получающихся в результате расслоения фазах. О последнем свидетельствуют уменьшение энергии активации проводимости, а также тот факт, что температура сверхпроводящего перехода  $\text{La}_{2+x}\text{CuO}_{4+y}$  всегда на 1–2 К ниже, чем у  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ .

В заключение резюмируем, что все низкотемпературные особенности электросопротивления нестехиометричных соединений на основе  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  могут быть непротиворечиво объяснены происходящим в районе 150–250 К фазовым расслоением.

Выполнение настоящей работы финансировалось в рамках проекта по высокотемпературной сверхпроводимости № 47.

#### Список литературы

- [1] Shaheen S. A., Jisrawi N., Lee Y. H. et al. // Phys. Rev. B. 1987. V. 36. N 13. P. 7214–7217.
- [2] Jerome D., Kang W., Parkin S. S. P. // J. Appl. Phys. 1988. V. 63. N 8. P. 4005–4008.
- [3] Бондарь А. В., Лыфарь Д. Л., Михайлов И. Г. и др. // Тез. докл. XVIII Всес. конф. по физике магнитных явлений. Калинин, 1988. С. 31–31.
- [4] Schirber J. E., Morozin B., Merrill R. M. et al. // Physica C. 1988. V. 152. N 1. P. 121–123.
- [5] Jorgensen J. D., Dabrowski B., Shiyou Pei et al. // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. N 16. P. 11 337–11 345.
- [6] Johnston D., Stokes J., Goshorn D., Lewandowski J. // Phys. Rev. B. 1987. V. 36. N 7. P. 4007–4010.
- [7] Dabrowski B., Hinks D. G., Jorgensen J. D., Richards D. R. // Preprint. 1988.
- [8] Dabrowski B., Jorgensen J. D., Hinks D. G. et al. // Proceedings International M<sup>2</sup>S—HTSC conference. 1989.
- [9] Hsu S. W., Tsaur S. Y., Ku H. C. // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. N 1. P. 856–858.
- [10] Yoshizaki R., Sawada H., Iwazumi T. et al. // Sol. St. Comm. 1988. V. 65. N 12. P. 1539–1543.

Институт металлофизики АН СССР  
Киев

Поступило в Редакцию  
22 июня 1990 г.  
В окончательной редакции  
11 ноября 1990 г.